

des Rüböls dienende Rapssaat kommt nämlich bisweilen in nassem Zustande zur Verladung. Wenn dann gleichzeitig warme Witterung herrscht, und der Raps in großen Haufen auf Kähnen längere Zeit unterwegs ist, so tritt eine Art Gärung ein, die unter Umständen mit ganz bedeutender Temperaturerhöhung verbunden ist. Man sucht diese Erscheinung nach Möglichkeit zu vermeiden, weil das aus solcher heiß gewordenen Saat gewonnene Öl einen unangenehmen Geruch und Geschmack besitzt und im allgemeinen nur noch zur Herstellung von raffiniertem Öl brauchbar ist. Bei ungünstigen Witterungsverhältnissen kann man sich aber nicht immer davor bewahren. Es ist nun wohl möglich, daß bei dieser Gärung, welche vermutlich zunächst die Proteinstoffe des Rapses ergreift, bei einer gewissen Temperatur auch das darin vorhandene Öl in Mitleidenschaft gezogen wird und sich mit dem reichlich vorhandenen Wasser teilweise in Diglyceride und freie Säuren umsetzt. Diese Umsetzung könnte entweder durch die anhaltende hohe Temperatur allein oder auch durch gleichzeitige Einwirkung von Enzymen bedingt sein.

Selbstverständlich ist der angedeutete Zusammenhang zwischen der Gärung des Rapses und der Bildung von Dierucin zunächst eine bloße Hypothese. Die Richtigkeit derselben kann aber experimentell geprüft werden, indem man sich entweder von einer Rübölfabrik Proben von Raps verschafft, welcher auf dem Transport heiß geworden ist, oder im Laboratorium eine mehrtägige Gärung von feuchtem Raps bei verschiedenen höheren Temperaturen hervorruft, hierauf das aus dem gegorenen Raps extrahierte Öl längere Zeit bei niedriger Temperatur stehen läßt und beobachtet, ob dabei eine Ausscheidung von Dierucin eintritt.

Da mir die Zeit zu derartigen Versuchen fehlt, so begnüge ich mich mit obigem Hinweis und würde mich freuen, wenn von anderer Seite die Entscheidung der angeregten Frage unternommen wird.

Bergwerk Jessenitz i. Meckl. 18. Dezember 1906.

40. A. Windaus: Über Cholesterin. VIII.

[Aus der mediz. Abt. des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 9. Januar 1907.)

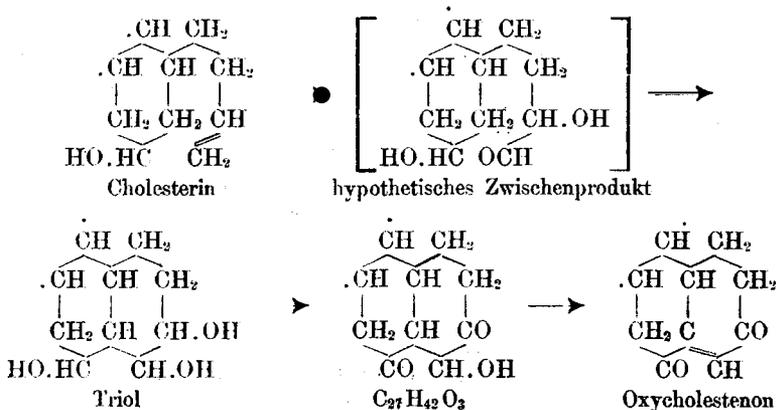
Seit einiger Zeit habe ich mich mit der Oxydation des Cholesterins mittels Kaliumpermanganat befaßt und berichte im folgenden über die ersten Resultate dieser Untersuchung:

Gegen neutrale Permanganatlösung ist das Cholesterin merkwürdig beständig; bei Zusatz von Kalilauge erfolgt indessen ein An-

griff, und es entsteht ein krystallisiertes, neutrales Produkt von der Formel $C_{27}H_{46}O_3$.

Letzteres ist indifferent gegen Hydroxylamin und gegen Phenylhydrazin, dagegen liefert es ein Diacetat und ein Dipropionat und muß demgemäß mindestens zwei Hydroxylgruppen enthalten. Daß auch noch das dritte Sauerstoffatom in Form von Hydroxyl vorhanden ist, kann auf folgendem Wege bewiesen werden: die neue Verbindung $C_{27}H_{46}O_3$ verliert bei der Behandlung mit Chromsäure vier Wasserstoffatome und geht in eine Diketo-Verbindung $C_{27}H_{42}O_3$ über; diese ist mit dem von Mauthner und Suida dargestellten »Oxycholestendiol«¹⁾ isomer und ihm auch im chemischen Verhalten sehr ähnlich. Bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln kann sie nämlich genau wie Oxycholestendiol unter Verlust von einem Molekül Wasser in das schon bekannte »Oxycholestenon« verwandelt werden. Das Oxycholestenon ist ein ungesättigtes γ -Diketon²⁾; die Verbindung $C_{27}H_{42}O_3$ ist ein gesättigter Diketoalkohol, in dem an die Stelle der Doppelbindung ein Molekül Wasser angelagert ist. Die Verbindung $C_{27}H_{46}O_3$ endlich ist das dem Diketoalkohol entsprechende Triol.

Auf Grund der kürzlich entwickelten Hypothesen über die Konstitution des Cholesterins³⁾ müßte die Bildung des Triols durch folgende Formeln wiedergegeben werden:

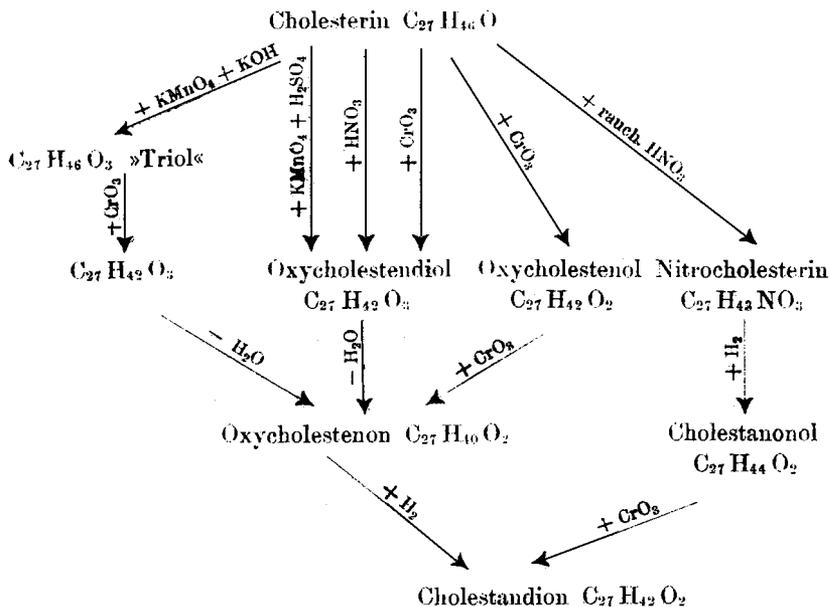


Es würde also ein intermediär gebildeter Aldehyd sich in einen cyclischen Alkohol umwandeln, ein Vorgang analog etwa dem Übergang des Citronellals in Isopulegol.

¹⁾ Monatsh. für Chem. **17**, 590 [1896].

²⁾ Diese Berichte **30**, 2257 [1906]. ³⁾ Diese Berichte **30**, 2262 [1906].

Bemerkenswert erscheint es mir, daß es nunmehr gelungen ist, die verschiedenartigen, aus dem Cholesterin entstehenden Oxydationsprodukte miteinander in Beziehung zu bringen, wie dies durch das folgende Schema angedeutet wird:



35 g Cholesterin, gelöst in 350 ccm Benzol, wurden in einer großen Flasche mit 2800 ccm 4-proz. Kaliumpermanganatlösung und 140 ccm 25-proz. Kalilauge versetzt und die Mischung bei Zimmertemperatur 2 Tage auf der Maschine geschüttelt. Hierauf wurde durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Einleiten von Schwefeldioxyd das Mangansuperoxyd zersetzt, das organische Material mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sie am Boden des Gefäßes eine geringe Menge von Krystallen abgesetzt, die abfiltriert und mit Äther ausgewaschen wurden; die Krystalle sind unlöslich in Wasser und verdünnter Kalilauge; sie lösen sich indessen ziemlich gut in den Kaliumsalzen der bei der Oxydation gleichzeitig entstehenden Säuren, und sie finden sich daher bei der üblichen Zerlegung der Oxydationsprodukte in neutrale und saure Bestandteile in kleiner Menge in dem sauren Anteil vor. Der neutrale Anteil besteht fast vollständig aus unverändertem Cholesterin.

Die Krystalle sind sehr schwer löslich in Äther, in Alkohol sind sie in der Wärme ziemlich leicht löslich und bilden beim Erkalten

ein Filzwerk feiner Nadeln; der Schmelzpunkt liegt bei 236°. Ausbeute nur 4—5 pCt. der theoretischen.

0.1641 g Sbst.: 0.4636 g CO₂, 0.1701 g H₂O. — 0.1839 g Sbst.: 0.5201 g CO₂, 0.1902 g H₂O.

C₂₇H₄₆O₃. Ber. C 77.45, H 11.08.
Gef. » 77.05, 77.13, » 11.59, 11.57.

Es wurde zunächst versucht, die Funktion der Sauerstoffatome festzustellen.

Diacetat: 2 g Substanz wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten der Lösung schieden sich reichlich Krystalle ab, die abfiltriert, mit Essigsäure und Wasser gewaschen und dann aus 95-proz. Alkohol umkrystallisiert wurden.

Derbe Prismen vom Schmp. 187°.

Die Analyse beweist, daß 2 Acetylreste in das Molekül der Verbindung eingetreten sind.

0.1666 g Sbst.: 0.4518 g CO₂, 0.1582 g H₂O. — 0.1868 g Sbst.: 0.5084 g CO₂, 0.1767 g H₂O.

C₃₁H₅₀O₅. Ber. C 74.05, H 10.03.
Gef. » 73.96, 74.23, » 10.62, 10.57.

Dipropionat: Das Propionat wurde mittels Propionsäureanhydrid in derselben Weise bereitet wie das Acetat. Es krystallisiert aus Alkohol in dünnen, cholesterinähnlichen Blättchen und schmilzt bei 166—167°.

0.1786 g Sbst.: 0.4896 g CO₂, 0.1699 g H₂O.

C₃₃H₅₄O₅. Ber. C 74.66, H 10.26.
Gef. » 74.76, » 10.64.

Beim Behandeln mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin blieb sowohl das Triol als seine Ester unangegriffen.

Oxydation mit Chromsäure: 6 g »Triol« wurden in 240 ccm 90-proz. Essigsäure gelöst und nach dem Abkühlen mit 6 g Chromsäure in 60 ccm 90-proz. Essigsäure versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatten sich reichlich Krystalle abgeschieden, die abfiltriert und mit Essigsäure und Wasser gewaschen wurden; nach dem Trocknen wurden sie durch Umkrystallisieren aus Chloroform-Petroläther gereinigt; sie bilden lange Nadeln, sind in allen Lösungsmitteln, außer in kochendem Chloroform, sehr schwer löslich und schmelzen erst bei 253°.

0.1619 g Sbst.: 0.4654 g CO₂, 0.1561 g H₂O.

C₂₇H₄₂O₃. Ber. C 78.20, H 10.22.
Gef. » 78.40, » 10.78.

Die neue Verbindung hat also dieselbe Formel wie das Oxycholestendiol; sie unterscheidet sich von letzterem durch den höheren Schmelzpunkt. Wie Mauthner und Suida zuerst fanden, geht Oxycholestendiol durch wasserentziehende Mittel in Oxycholestenon¹⁾ über; später wurde gezeigt, daß bei Verwendung von alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure nicht das Oxycholestenon entsteht, sondern ein Äthyläther dieses ungesättigten Diketons²⁾. Dieser Äther läßt sich als Enoläther äußerst leicht verseifen, z. B. schon durch Essigsäure, und geht hierbei quantitativ in Oxycholestenon über³⁾. Die hier beschriebene Substanz, die wahrscheinlich ein Stereoisomeres des Oxycholestendiols darstellt, verhielt sich nun genau ebenso: 2 g wurden mit 100 ccm absolutem Alkohol und 6 g reiner Schwefelsäure zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht und die Lösung im Vakuum konzentriert. Es fielen gut ausgebildete Prismen heraus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 166–167°, dem Schmelzpunkt des Oxycholestenonäthyläthers. Durch Vermischen mit reinem, aus Oxycholestenon bereitetem Äther wurde der Schmelzpunkt nicht verändert.

2 g dieses Äthers wurden mit 100 ccm 80-proz. Essigsäure zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen fielen Krystalle aus, die das Aussehen und den Schmelzpunkt des Oxycholestenons besaßen. Mit Phenylhydrazin entstand sofort das schwer lösliche Phenylhydrazon, mit Zinkstaub und Eisessig fand glatt die Umwandlung in Cholestandion statt⁴⁾. In allen Fällen habe ich mich durch Mischschmelzpunkt von der Identität der Verbindungen überzeugt.

¹⁾ Monatsh. für Chem. **17**, 591 [1896].

²⁾ van Oordt, Über Cholesterin, Inaugural-Dissertation, Freiburg i. B. 1901, S. 22; A. Windaus, Über Cholesterin, Habilitationsschrift, Freiburg i. B. 1903, S. 33.

³⁾ Diese Berichte **39**, 2253 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte **39**, 2252 [1906].